

508,397

10 Rec'd PCT 20 SEP 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/085011 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 8/30, 8/32,
10/10, 4/06, 2/38, C10L 1/22, 10/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03548

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. April 2003 (04.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 15 108.3 5. April 2002 (05.04.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RATH, Hans, Peter
[DE/DE]; Friedhofstr. 7, 67269 Grünstadt (DE); LANGE,
Arno [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim
(DE); POSSELT, Dietmar [DE/DE]; Ziegelhäuser Land-
str. 7, 69120 Heidelberg (DE).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4,
67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYISOBUTENAMINES

(54) Bezeichnung: POLYISOBUTENAMINE

(57) Abstract: The invention relates to polyisobutenamines of formula R-X, where R = a polyisobutenyl group with a number average molecular weight \bar{M}_N within the range 500 to 1500, with a polydispersity \bar{M}_w/\bar{M}_N below 1.4 and X = an organic residue comprising an amino group, a method for production and use thereof as detergent additives in fuel compositions. The invention further relates to additive concentrates, which comprise at least one polyisobutenamine at a concentration of 0.1 to 80 wt. %.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Polyisobutenamine der Formel R-X, worin R für einen Polyisobutenylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht \bar{M}_N im Bereich von 500 bis 1500 steht, der eine Polydispersität \bar{M}_w/\bar{M}_N unterhalb von 1,4 aufweist und X für einen Aminogruppen aufweisenden organischen Rest steht, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Detergensadditiv in Kraftstoffzusammensetzungen. Die Erfindung betrifft auch Additivkonzentrate, die wenigstens ein Polyisobutenamin in einer Menge von 0,1 bis 80 Gew.-% enthalten.

WO 03/085011 A1

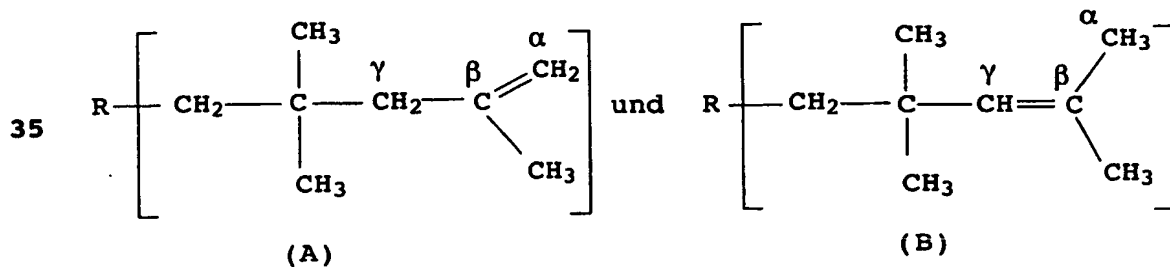
Polyisobutenamine

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyisobutenamine, deren Polyisobutenreste eine Polydispersität von kleiner oder gleich 1,4 aufweisen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung der Polyisobutenamine als Kraftstoffadditive.

Unter Polyisobutenaminen versteht man oligomere Verbindungen, der allgemeinen Formel R^a-X , worin R^a für einen Polyisobutenylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht \bar{M}_N im Bereich von 500 bis 1500 steht und X für einen polaren, organischen Rest, der ein oder mehrere Aminogruppen aufweist. Polyisobutenamine besitzen überragende Bedeutung als Kraftstoffadditive für Otto- und Dieselmotoren, insbesondere zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser- bzw. Einspritzsystemen sowie als Schmierstoffadditive (siehe auch M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

Die Herstellung der Polyisobutenamine erfolgt in der Regel durch Funktionalisierung von reaktiven Polyisobutenen, d.h. Polyisobutenen, die eine endständige reaktive Funktionalität aufweisen. Olefinische Endgruppen eignen sich für die Funktionalisierung in besondere Maße. Polyisobutene mit einem hohen Gehalt an olefinisch ungesättigten Endgruppen sind daher für die Herstellung der Polyisobutenamine vorteilhaft (siehe Formeln (A) und (B)).



40

45

Der Stand der Technik lehrt die Herstellung olefinterminiierter Polyisobutene durch kationische Polymerisation von Isobuten oder isobutenhaltigen Kohlenwasserstoffströmen in Gegenwart von Bortrifluorid-Komplex-Katalysatoren (siehe beispielsweise DE-A 27 02 5 604, EP-A 145 235, EP-A 481 297, EP 671 419, EP-A 628 575, EP-A 807 641 und WO 99/31151). Die so erhaltenen Polyisobutene weisen einen hohen Gehalt an olefinisch ungesättigten Endgruppen, insbesondere Endgruppen der allgemeinen Formel (A) auf.

- 10 Die durch Funktionalisierung der vorgenannten Polyisobutene hergestellten Polyisobutenamine weisen jedoch ein nicht zufriedenstellendes Viskositätsverhalten auf, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, und können daher zu unerwünschten Nebenwirkungen in Motoren, z. B. dem so genannten Ventilstecken, führen. Diesem
- 15 Mangel wird in der Regel durch die Zugabe großer Mengen so genannter Trägeröle abgeholfen, die keine eigene oder nur eine unzureichende Detergenswirkung aufweisen und nur die Viskositätseigenschaften der konventionellen Polyisobutenamine verbessern sollen. Dabei übersteigt der Anteil an Trägeröl in den additivierten
- 20 Kraftstoffen in der Regel den Anteil an Polyisobutenamin deutlich. Zwar kann man durch Einsatz kürzerkettiger Polyisobutene das Viskositätsverhalten verbessern, gleichzeitig sinkt jedoch die Detergenswirkung beträchtlich.
- 25 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, Polyisobutenamine bereitzustellen, die gleichzeitig eine hohe Detergenswirkung und ein verbessertes Viskositätsverhalten aufweisen. Die Polyisobutenamine sollen mit einem deutlich reduzierten Anteil an zusätzlichen Hilfsstoffen, insbesondere Trägerölen, auskommen,
- 30 ohne die Eigenschaften der additivierten Zusammensetzungen negativ zu beeinflussen.

Untersuchungen der Anmelderin haben ergeben, dass das ungünstige Viskositätsverhalten konventioneller Polyisobutenamine auf einen

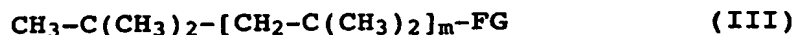
35 vergleichsweise hohen Anteil an Produkten zurückzuführen ist, deren Polyisobutenylreste ein Molekulargewicht von 1500 Dalton überschreiten. Mit anderen Worten, die vergleichsweise hohe molekulare Uneinheitlichkeit der bislang erhältlichen Polyisobutene, die durch eine Polydispersität \bar{M}_w/\bar{M}_n (Verhältnis des gewichtsmitt-

40 leren Molekulargewichts \bar{M}_w zu dem zahlenmittleren Molekulargewicht \bar{M}_n) charakterist ist, bedingt einen vergleichsweise hohen Anteil an unerwünschten Polyisobutenaminen mit langkettigen Polyisobutenresten.

- 45 Die aus dem eingangs zitierten Stand der Technik bekannten Verfahren liefern zwar Polyisobutene mit einem hohen Anteil an reaktiven Endgruppen, die dabei erhaltenen Produkte weisen jedoch

noch vergleichsweise hohe Anteile an höhermolekularen Produkten auf. Die Molmassenverteilung dieser Polyisobutene ist daher durch Polydispersitätswerte \bar{M}_w/\bar{M}_n oberhalb 1,6 charakterisiert.

- 5 Polyisobuten-Derivate mit einer engen Molekulargewichtsverteilung der Polyisobuten-Reste können prinzipiell durch so genannte "lebende" kationische Polymerisation von Isobuten hergestellt werden, siehe z.B. Kennedy und Ivan "Carbocationic Macromolecular Engineering", Hanser Publishers 1992 sowie US 5,169,914. Unter
- 10 einer lebenden kationischen Polymerisation versteht man die Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Initiatorsystems, das eine zur Bildung von Carbokationen geeignete Verbindung, z.B. ein Benzylhalogenid oder ein tert.-Alkylhalogenid oder einen entsprechenden Benzyl- oder Alkylether oder -ester als Initiator und
- 15 eine Lewis-Säure als Coinitiator umfasst. Die so erhaltenen Polyisobuten-Derivate weisen in der Regel ein Halogenatom als Endgruppe auf und sind daher für die Herstellung von Polyisobutenaminen nicht geeignet.
- 20 Die Anmelderin hat nunmehr gefunden, dass Polyisobutene mit einem hohen Gehalt an olefinischen Endgruppen von mehr als 80 Mol% und einer Polydispersität unterhalb 1,4 durch "lebende" kationische Polymerisation hergestellt werden können, wenn man Isobuten in Gegenwart eines Initiatorsystems polymerisiert, das als Initiator
- 25 wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel III,



- umfasst, worin m für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht und FG Halogen, Al-
- 30 kyloxy oder Acyloxy bedeutet, wenn das Molverhältnis von Lewis-säure zu Verbindung III im Bereich von 5:1 bis 1:20 liegt. Die auf diese Weise erhältlichen Polyisobutene können aufgrund des hohen Anteils an reaktiven olefinischen Endgruppen in an sich bekannter Weise in Polyisobutenamine umgewandelt werden.
- 35 Die vorliegende Erfindung betrifft somit Polyisobutenamine der allgemeinen Formel I:



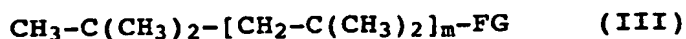
- 40 worin R für einen Polyisobutenylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht \bar{M}_n im Bereich von 500 bis 1500 steht, der eine Polydispersität \bar{M}_w/\bar{M}_n unterhalb von 1,4 aufweist und X für einen Aminogruppen aufweisenden organischen Rest steht.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Polyisobutenamine I, das die folgenden Schritte umfasst:

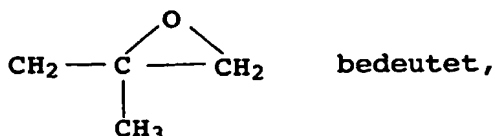
5 i) Polymerisation von Isobuten in Gegenwart eines Initiatorsystems, umfassend

a) eine Lewis-Säure, ausgewählt unter kovalenten Metallchloriden und Halbmetallchloriden,

10 b) und wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel III,



15 worin m für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht und FG Halogen, OH, Alkyloxy, Acyloxy, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ oder eine Gruppe



20

in einem gegenüber der Lewis-Säure inerten Lösungsmittel bei einem Molverhältnis von Lewissäure zu Verbindung III im Bereich von 5:1 bis 1:20, insbesondere 2:1 bis 1:10 und insbesondere 1:1 bis 1:5, wobei man ein Polyisobuten mit einem Gehalt olefinischer Endgruppen von wenigstens 80 Mol% erhält, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht \bar{M}_N im Bereich von 500 bis 1500 und eine Polydispersität \bar{M}_W/\bar{M}_N unterhalb von 1,4 aufweist,

30

ii) Einführen eines Aminogruppen aufweisenden Restes an der olefinischen Doppelbindung des in Schritt i) erhaltenen Polyisobutens in an sich bekannter Weise.

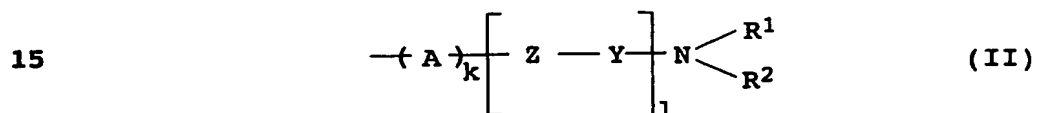
35 Unter Polyisobutenylresten versteht man solche organischen Kohlenwasserstoffreste, die zu einem überwiegenden Anteil, vorzugsweise zu 80 Mol% und insbesondere zu 90 Mol% aus Wiederholungseinheiten der Formel $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2]-$ aufgebaut sind, wobei auch solche Reste erfasst sein sollen, worin das Kohlenstoffatom, welches dem die Gruppe X tragenden C-Atom benachbart ist, herstellungsbedingt auch eine OH-Gruppe aufweisen kann. Die Gruppe X kann sowohl an das α -C-Atom als auch an das β - oder γ -C-Atom des Polyisobutenylrests gebunden sein (siehe Formeln A und B).

45

Bevorzugt sind solche Polyisobutene mit einer Polydispersität \bar{M}_W/\bar{M}_N bis 1,3 und insbesondere bis 1,2. Das zahlenmittlere Molekulargewicht \bar{M}_N liegt vorzugsweise im Bereich von 600 bis 1400, insbesondere 650 bis 1300 z.B. bei etwa 670 oder 1300.

5

Geignete Gruppen X sind grundsätzlich alle organischen Reste, die wenigstens eine, z.B. 1 bis 40 basische, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen aufweisen. Das Molekulargewicht dieser Reste X sollte vorzugsweise das Molekulargewicht des Polyisobutenylrests nicht überschreiten und liegt vorzugsweise im Bereich von 16 bis 1000. Beispiele für geeignete funktionelle Gruppen X gehorchen der allgemeinen Formel II



worin k und l unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten,

20

A Methylen oder Phenylen bedeutet,

Z für O oder NR' steht, worin

25 R' Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder eine Gruppe -Y-NR¹R² bedeutet,

-Y- eine Gruppe



bedeutet, worin Alk für C₂-C₄-Alkylen steht, p und q unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 25 und R'' für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl stehen, und Alk' für Alkylen, das durch 1, 2 oder 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder für Cycloalkylen steht,

35

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, Aryl oder Aralkyl oder eine Gruppe Y-NR³R⁴ steht, worin Y die zuvor genannten Bedeutungen hat und R³, R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen, R³ und R⁴ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter Sauerstoff und Stickstoff, enthält;

45

R¹ und/oder R² auch für R oder -CH₂-R stehen kann, sofern l = 0 ist, wobei R die oben angegebene Bedeutung besitzt, oder

- 5 R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter Sauerstoff und Stickstoff, enthält.

10 Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit bis 12 und vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen z.B. für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, 2-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, iso-Pentyl, Neopentyl, n-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, n-Heptyl, 2-Ethylhex-1-yl, 2-Methylhex-1-yl, n-Octyl, n-Decyl, 2-Methyldec-1-yl, n-Dodecyl, etc.

15 Cycloalkyl steht für einen cycloaliphatischen Rest mit vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen, der durch 1, 2, 3 oder 4 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, z.B. für Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, 1-Methylcyclopentyl, 20 1-Methylcyclohexyl, 4,4-Dimethylcyclohexyl.

Aryl steht z.B. für Phenyl oder Naphthyl, das wie Cycloalkyl substituiert sein kann.

25 Aralkyl steht für Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, das durch Aryl, insbesondere Phenyl substituiert ist, also z.B. für Benzyl oder Phenylethyl.

30 Hydroxyalkyl steht für Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 6 und insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, das eine Hydroxygruppe als Substituenten aufweist: z.B. für 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxybutyl, 2-, 3- oder 4-Hydroxybutyl.

35 Aminoalkyl steht für Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 6 und insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, das eine NH₂-, NH(C₁-C₄-alkyl)- oder N(C₁-C₄-alkyl)₂-Gruppe als Substituenten aufweist: z.B. für 2-Aminoethyl, 2- oder 3-Aminopropyl, 2-Methylaminoethyl, 2- oder 3-Methylaminopropyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2- oder 3-Dimethylaminopropyl.

40 Alkyloxy steht für über ein Sauerstoffatom gebundenes Alkyl. Dementsprechend stehen Aryloxy, Cycloalkyloxy und Arylalkyloxy für über ein Sauerstoffatom gebundenes Aryl, Cycloalkyl bzw. Arylalkyl.

Acyloxy steht für einen über Sauerstoff gebundenen Alkylcarbonyl-Rest, der vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome im Alkylteil aufweist, z.B. für Acetyloxy, Propionyloxy, Butyroxy etc.

- 5 Alkylen steht für eine zweiwertige lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen, wobei die beiden freien Valenzen sich vorzugsweise an verschiedenen C-Atomen befinden. C₂-C₄-Alkylen steht demnach z.B. für 1,2-Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen. C₂-C₂₀-Alkylen steht demnach für die bei
- 10 C₂-C₃-Alkylen genannten Gruppen sowie z.B. für Butan-1,2-diyl, Butan-2,3-diyl, Butan-1,3-diyl oder Butan-1,4-diyl, Pentan-1,2-diyl, Pentan-2,3-diyl, Pentan-1,3-diyl, Pentan-1,4-diyl, Pentan-2,4-diyl oder Pentan-1,5-diyl, Hexan-1,6-diyl, 2,2,4-Trimethylpentan-1,4-diyl, Octan-1,8-diyl
- 15 etc. In den Alkylengruppen können auch ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sein, die weder zueinander noch den Verknüpfungsstellen benachbart sind. Derartige Alkylengruppen weisen in der Regel 5 bis 20 C-Atome auf. Beispiele hierfür sind: 3-Oxapentan-1,5-diyl,
- 20 3-Oxaheptan-1,7-diyl, 4-Oxaheptan-1,7-diyl, 3,6-Dioxaoctan-1,8-diyl, 3,7-Dioxanonan-1,9-diyl, 4,7-Dioxadecan-1,10-diyl, 4,8-Dioxaundecan-1,11-diyl, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diyl, 4,11-Dioxatetradecan-1,14-diyl.
- 25 C₅-C₂₀-Cycloalkylen steht für einen zweiwertigen cycloaliphatischen Rest mit vorzugsweise 5 bis 20 C-Atomen. Beispiele hierfür sind Cyclopentan-1,2- und Cyclopentan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,2-diyl, Cyclohexan-1,3-diyl und Cyclohexan-1,4-diyl, Cycloheptan-1,2-diyl, Cycloheptan-1,3-diyl und
- 30 Cycloheptan-1,4-diyl.

- Unter den Verbindungen der Formel I sind solche Verbindungen bevorzugt, die keine aromatischen Gruppen aufweisen. Grundsätzlich sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel I bevorzugt, wo-
- 35 rin die Reste R¹ und R² eine der nachfolgend angegebenen Bedeutungen aufweisen: Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl, 2-Di-(C₁-C₄-alkyl)aminoethyl, 3-Di-(C₁-C₄-alkyl)aminopropyl, oder Resten der Formel
- [CH₂-CH₂-O]_p-CH₂-CH₂OH und [CH₂-CH₂-NH]_q-CH₂-CH₂NH₂, worin p' und
- 40 q' unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 20 stehen; sowie solche Verbindungen der Formel I, worin NR¹R² für einen Piperidin-, Piperazin-, N-(C₁-C₄-Alkyl)piperazin- oder einen Morpholin-Rest steht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen R¹ und R² für Wasserstoff.

Wenn k für 1 steht bedeutet A vorzugsweise Methylen. Wenn 1 für 1 steht, bedeutet R' vorzugsweise Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl, 2-Di-(C₁-C₄-alkyl)aminoethyl, 3-Di-(C₁-C₄-alkyl)aminopropyl oder einen Rest der Formeln
5 [CH₂-CH₂-O]_p-CH₂-CH₂OH oder [CH₂-CH₂-NH]_q-CH₂-CH₂NH₂, worin p' und q' unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 10 stehen. In der Gruppe Y steht dann Alk vorzugsweise für 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen oder 1,3-Propylen. R'' steht dann vorzugsweise für Wasserstoff und Alk' steht vorzugsweise für Alkylen mit 2 bis 10
10 C-Atomen, das durch 1, 2 oder 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Polymerisation des Isobutens durch das Initiatorsystem, umfassend eine Lewissäure und wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel III ausgelöst.
15 Man nimmt an, dass die Lewis-Säure mit der Verbindung III ein Carbokation oder zumindest einen ionogenen Komplex bildet, der mit der olefinisch ungesättigten Doppelbindung des Isobutens wechselwirkt und dabei eine positive (Partial)Ladung auf dem tertiären Kohlenstoffatom des Isobutens erzeugt. Diese wiederum
20 wechselwirkt mit einem weiteren Isobutenmolekül unter Fortsetzung der Polymerisationsreaktion.

Die Begriffe "Carbokation" und "kationogener Komplex" sind nicht
25 streng voneinander getrennt, sondern umfassen alle Zwischenstufen von solvens-getrennten Ionen, solvens-getrennten Ionenpaaren, Kontaktionenpaaren und stark polarisierten Komplexen mit positiver Partialladung an einem C-Atom der Verbindung I.

30 Als Lewis-Säuren kommen beispielsweise die (Halb)metallchloride BCl₃, TiCl₄, VCl₅, SnCl₄, FeCl₃ in Betracht. Bevorzugte (Halb)metallchloride sind BCl₃ und TiCl₄.

Unter den Verbindungen der Formel III sind solche Verbindungen
35 bevorzugt, in denen m für 1, 2, 3 oder 4 steht. FG steht vorzugsweise für Halogen und insbesondere für Chlor.

In der Regel wird man zur Herstellung der Polyisobutene im erfindungsgemäßen Verfahren die Verbindung III in einer Menge von wenigstens 10⁻² mol pro mol Isobuten, vorzugsweise im Bereich von
40 0,02 bis 0,3 und insbesondere im Bereich von 0,05 bis 0,2 mol je mol Isobuten einsetzen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass das erreichte Molekulargewicht des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyisobutens von der Menge an Verbindung III
45 dergestalt abhängt, dass mit zunehmender Menge an Verbindung III,

bezogen auf Isobuten, das Molekulargewicht des Polyisobutens abnimmt.

- Die Lewis-Säure wird zur Herstellung der Polyisobutene im erfindungsgemäßen Verfahren naturgemäß in einer Menge eingesetzt, die zur Bildung des Initiatorkomplexes ausreicht. Dies ist in der Regel bereits bei geringen Konzentrationen der Lewis-Säure im Reaktionsmedium, in der Regel wenigstens 0,01 mol/l, gewährleistet. In der Regel wird daher die Lewis-Säure im Reaktionsmedium eine
- 10 Konzentration von 3 mol/l, vorzugsweise 2 mol/l und besonders bevorzugt 1 mol/l nicht überschreiten. Insbesondere liegt die Konzentration im Bereich von 0,1 bis 2 mol/l und besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 1 mol/l.
- 15 Vorzugsweise umfasst das Initiatorsystem zusätzlich zu den Verbindungen III wenigstens eine weitere aprotisch polare Verbindung IV, die zur Komplexbildung mit der Lewis-Säure oder dem unter Reaktionsbedingungen gebildeten Carbokation oder ionogenen Komplex aus Lewis-Säure und Verbindung I geeignet ist. Hierbei handelt es
- 20 sich um sogenannte Lewis-Basen (Elektronendonatoren), die wenigstens ein freies Elektronenpaar an wenigstens einem Heteroatom aufweisen, das beispielsweise ausgewählt ist unter Sauerstoff-, Stickstoff-, Phosphor- und Schwefelatomen.
- 25 Beispiele für derartige Donorverbindungen IV sind Pyridine wie Pyridin und substituierte Pyridine, insbesondere sterisch gehinderte Pyridine, weiterhin N,N-Dialkylamide von aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren wie N,N-Dimethylacetamid, N-Alkylactame wie N-Methylpyrrolidon, Dialkylether wie
- 30 Diethylether und Diisopropylether, cyclische Ether, wie Tetrahydrofuran, Trialkylamine wie Triethylamin, C₁-C₄-Alkylester aliphatischer C₁-C₆-Carbonsäuren wie Ethylacetat, Dialkylthioether oder Alkylarylthioether wie Methylphenylsulfid, Dialkylsulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkylnitrile wie Acetonitril und
- 35 Propionitril, Trialkylphosphine oder Triarylphosphine wie Trimethylphosphin, Triethylphosphin, Tri-n-butylphosphin und Triphenylphosphin und nicht polymerisierbare, aprotische siliziumorganische Verbindungen, die wenigstens einen über Sauerstoff gebundenen organischen Rest aufweisen. Dieser Rest
- 40 weist in der Regel 1 bis 20 Kohlenstoffatome auf. Beispiele für derartige Reste sind Alkyloxy, Cycloalkyloxy, Aryloxy, Arylalkyloxy und Acyloxy (= Alkylcarbonyloxy).

Unter den vorgenannten Donoren sind Pyridin und sterisch gehinderte Pyridin-Derivate sowie insbesondere siliziumorganische Verbindungen bevorzugt. In einer besonders bevorzugten Ausführungs-

form setzt man als Donor wenigstens eine siliziumorganische Verbindung ein.

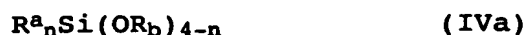
Sterisch gehinderte Pyridine sind solche die zumindest in der 2- und 6-Position des Pyridinringes sterisch anspruchsvolle Alkylgruppen aufweisen, z.B. 2,6-Diisopropylpyridin und 2,6-Di-tert.-butylpyridin.

Der Donor IV und insbesondere die siliziumorganische Verbindung wird vorzugsweise in einer Menge eingesetzt, dass das Molverhältnis von Donormolekülen IV zu den Metallatomen bzw. den Halbmetallatomen in der Lewissäure im Bereich von 1:1000 bis 1:1, vorzugsweise im Bereich von 1:1000 bis 1:2, und besonders bevorzugt im Bereich von 1:1000 bis 1:5, liegt.

Die als Donor IV geeigneten siliziumorganischen Verbindungen können ein oder mehrere, z.B. 2 oder 3, Siliziumatome mit wenigstens einem über Sauerstoff gebundenen organischen Rest aufweisen. Bevorzugt sind solche siliziumorganischen Verbindungen, die einen, zwei oder drei, und insbesondere 2 oder 3 über Sauerstoff gebundene organische Reste je Siliziumatom aufweisen.

Bevorzugte siliziumorganische Verbindungen sind solche, die die allgemeine Formel IVa aufweisen:

25



worin n für 1, 2 oder 3 steht,

R^a gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, Aryl oder Aryl- C_1 - C_4 -alkyl bedeuten, wobei die drei letztgenannten Reste auch eine oder mehrere C_1 - C_{10} -Alkylgruppen als Substituenten aufweisen können, und

35

R^b gleich oder verschieden sind und C_1 - C_{20} -Alkyl bedeuten oder für $n = 1$ oder 2 zwei verschiedene Reste R^b auch eine 2- oder 3-gliedrige Alkylen-Einheit bilden können.

In Formel IVa steht die Variable n vorzugsweise für 1 oder 2. Die Variable R^a bedeutet vorzugsweise eine C_1 - C_8 -Alkylgruppe, und insbesondere eine verzweigte oder über ein sekundäres C-Atom gebundene Alkylgruppe, wie Isopropyl, Isobutyl, 2-Butyl, oder eine 5-, 6- oder 7-gliedrige Cycloalkylgruppe. Die Variable R^2 steht vorzugsweise für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe.

Beispiele für derartige bevorzugte Verbindungen sind Dimethoxydiisopropylsilan, Dimethoxyisobutylisopropylsilan, Dimethoxydiisobutylsilan, Dimethoxydicyclopentylsilan, Dimethoxyisobutyl-2-butylsilan, Diethoxyisobutylisopropylsilan, Triethoxytoluylsilan und Triethoxybenzylsilan.

Als Isobuten-Einsatzstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich sowohl Isobuten selber als auch isobutenhaltige C₄-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C₄-Raffinate aus Steamcrackern, C₄-Schnitte aus der Isobutan-Dehydrierung, C₄-Schnitte aus Steamcrackern, C₄-Schnitte aus FCC-Crackern (FCC: Fluid Catalysed Cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenen 1,3-Butadien befreit sind. Erfindungsgemäß geeignete C₄-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm Butadien. Bei Einsatz von C₄-Schnitten als Einsatzmaterial übernehmen die von Isobuten verschiedenen Kohlenwasserstoffe die Rolle eines inerten Lösungsmittels.

Als Lösungsmittel kommen alle niedermolekularen, organischen Verbindungen in Betracht, die von den Verbindungen III und IV sowie von Isobuten, verschieden sind, die keine abstrahierbaren Protonen aufweisen und die unter den Polymerisationsbedingungen, gegebenenfalls als Mischung untereinander flüssig sind. Bevorzugte Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, z.B. acyclische Alkane mit 2 bis 8 und vorzugsweise 3 bis 7 Kohlenstoffatomen wie Ethan, Iso- und n-Propan, n-Butan und seine Isomere, n-Pentan und seine Isomere, n-Hexan und seine Isomere sowie n-Heptan und seine Isomere, cyclische Alkane mit 5 bis 8 C-Atomen wie Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, acyclische Alkene mit vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Ethen, Iso- und n-Propen, n-Buten, n-Penten, n-Hexen und n-Hepten, cyclische Olefine wie Cyclopenten, Cyclohexen und Cyclohepten, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol, sowie Halogenkohlenwasserstoffe, z.B. halogenierte Alkane mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 Halogenatomen, ausgewählt unter Fluor oder insbesondere Chlor wie Methylchlorid, Dichlormethan, Trichlormethan, Ethylchlorid, 1,2-Dichlorethan und 1,1,1-Trichlorethan sowie Chloroform und Halogenaromaten wie Chlorbenzol.

Geeignet sind nicht nur die Lösungsmittel als solche sondern auch Mischungen dieser Lösungsmittel. Mischungen sind insbesondere dann bevorzugt, wenn das Lösungsmittel einen Schmelzpunkt oberhalb der gewünschten Polymerisationstemperatur aufweist.

Besonders bevorzugt sind Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen Kohlenwasserstoff umfassen. Hierunter besonders bevorzugt sind Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen

Kohlenwasserstoff und wenigstens ein Halogenalkan umfassen. Hierunter besonders bevorzugt sind Lösungsmittelgemische, die wenigstens ein cyclisches oder acyclisches Alkan mit 4 bis 7 C-Atomen, insbesondere Hexan, und wenigstens ein Chloralkan, insbesondere Methylchlorid oder Methylenchlorid, umfassen. Ebenfalls besonders bevorzugt sind Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen aromatischen Kohlenwasserstoff, insbesondere Toluol, und wenigstens ein Chloralkan, insbesondere Methylchlorid oder Methylenchlorid, umfassen. Das Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoff zu halogeniertem Kohlenwasserstoff liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 10:1, insbesondere im Bereich von 4:1 bis 1:4. Selbstverständlich umfassen die Chloralkane in diesen Mischungen keine Verbindungen, worin Chloratome an sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen sitzen. Ebenfalls besonders bevorzugt sind ternäre Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen aromatischen Kohlenwasserstoff, insbesondere Toluol, wenigstens ein cyclisches oder acyclisches Alkan mit 4 bis 7 C-Atomen, insbesondere Hexan, und wenigstens ein Chloralkan, insbesondere Methylchlorid oder Methylenchlorid, umfassen. Das Volumenverhältnis der drei vorgenannten Komponenten wird dann so gewählt, dass das Verhältnis von Alkan zu Aromat im Bereich von 1:10 bis 10:1 liegt und das Volumenverhältnis von Alkan + Aromat zu Halogenalkan im Bereich von 10:1 bis 1:1 liegt. Führt man die Polymerisation unter Siedekühlung durch, dann enthalten die Lösungsmittel bzw. die Lösungsmittelgemische noch bis zu 50 Vol.-%, z.B. 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Vol.-% einer leicht verdampfbaren Lösungsmittel-Komponente, z.B. Ethylen.

Es versteht sich von selbst, dass man die Polymerisation unter weitgehend aprotischen, insbesondere unter wasserfreien, Reaktionsbedingungen durchführt. Unter aprotischen beziehungsweise wasserfreien Reaktionsbedingungen versteht man, dass der Wassergehalt (bzw. der Gehalt an protischen Verunreinigungen) im Reaktionsgemisch weniger als 50 ppm, und insbesondere weniger als 5 ppm beträgt. In der Regel wird man daher die Einsatzstoffe vor ihrer Verwendung physikalisch und/oder durch chemische Maßnahmen trocknen. Beispielsweise kann man die als Lösungsmittel bevorzugt eingesetzten aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe nach üblicher Vorreinigung und Vortrocknung mit einer metallorganischen Verbindung, beispielsweise einer Organolithium-, Organomagnesium- oder Organoaluminium-Verbindung, in einer zur Entfernung von Wasserspuren aus dem Lösungsmittel ausreichenden Menge versetzen. Das so behandelte Lösungsmittel wird dann direkt in das Reaktionsgefäß einkondensiert. In ähnlicher Weise kann man auch mit den α -Olefinen, den aromatischen Kohlenwasserstoffen und

den zu polymerisierenden Monomeren, insbesondere dem Isobuten, verfahren.

Die Vorreinigung bzw. Vortrocknung der Lösungsmittel und des Isobutens erfolgt in üblicher Weise, vorzugsweise durch Behandlung mit festen Trocknungsmitteln wie Molekularsieben oder vorgetrockneten Oxiden wie Calciumoxid oder Bariumoxid. In analoger Weise kann man die Einsatzstoffe trocknen, für die eine Behandlung mit Metallalkylen nicht in Betracht kommt, beispielsweise die als Lösungsmittel verwendeten Alkylhalogenide, sowie die Verbindungen III und IV.

In der Regel wird man das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur (25°C) und vorzugsweise unterhalb von 0°C, z.B. im Bereich von 0 bis -140°C, vorzugsweise im Bereich von -30 bis -120°C, und besonders bevorzugt im Bereich von -40 bis -110°C durchführen. Dabei sind in der Regel umso höhere Reaktionstemperaturen möglich, je größer die Reinheit der eingesetzten Edukte ist. Der Reaktionsdruck ist von untergeordneter Bedeutung und richtet sich in bekannter Weise nach den verwendeten Apparaturen und sonstigen Reaktionsbedingungen.

Die Polymerisation des Isobutens bzw. des isobutenhaltigen Einsatzmaterials erfolgt spontan beim Vermischen des erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Initiatorsystems mit dem Isobuten bzw. dem isobutenhaltigen Einsatzmaterial in dem inerten organischen Lösungsmittel bei der gewünschten Reaktionstemperatur. Hierbei kann man so vorgehen, dass man Isobuten in dem inerten Lösungsmittel vorlegt, auf Reaktionstemperatur kühlt und anschließend das Initiatorsystem zugibt. Man kann auch so vorgehen, dass man das Initiatorsystem in dem Lösungsmittel vorlegt, und anschließend das Isobuten bzw. den isobutenhaltigen Einsatzstoff zugibt, entweder auf einmal oder nach Maßgabe des Verbrauchs. Außerdem kann man einen Teil oder die Gesamtmenge des Isobutens bzw. des isobutenhaltigen Einsatzstoffes in dem Lösungsmittel vorlegen und dann das Initiatorsystem zugeben. Die Restmengen an Isobuten bzw. isobutenhaltigem Einsatzstoff werden dann im Verlaufe der Reaktion, beispielsweise nach Maßgabe ihres Verbrauchs, zugeführt. Bei der Zugabe des Initiatorsystems wird man in der Regel so vorgehen, dass man die Komponenten des Initiatorsystems getrennt zugibt. Bei der hier beschriebenen diskontinuierlichen Fahrweise wird man in der Regel so vorgehen, dass man zuerst die Verbindung III und gegebenenfalls die Verbindung IV und anschließend die Lewis-Säure zugibt. Der Zeitpunkt der Initiatorzugabe gilt dann als der Zeitpunkt, an dem beide Komponenten des Initiatorsystems im Reaktionsgefäß enthalten sind. Beispielsweise kann man so vorgehen, dass man zunächst das Lösungsmittel, dann die Verbindung III

und gegebenenfalls den Donor IV und dann einen Teil oder die Gesamtmenge des Isobutens bzw. des isobutenhaltigen Einsatzstoffes vorlegt, die Polymerisation durch Zugabe der Lewis-Säure startet, und anschließend gegebenenfalls noch vorhandene Restmengen an

5 Isobuten bzw. isobutenhaltigem Einsatzstoff der Polymerisation zuführt. Es ist aber auch möglich, zunächst das Lösungsmittel, dann die Lewis-Säure und einen Teil oder die Gesamtmenge des Isobutens oder des isobutenhaltigen Einsatzstoffs vorzulegen und dann die Polymerisation durch Zugabe der Verbindung III und gege-

10 benenfalls der Verbindung IV zu starten, jedoch führt diese Vorgehensweise zu einer etwas breiteren Molekulargewichtsverteilung.

Neben der hier beschriebenen diskontinuierlichen Vorgehensweise kann man die Polymerisation auch als kontinuierliches Verfahren

15 ausgestalten. Hierbei führt man die Einsatzstoffe, d.h. die zu polymerisierenden Monomere, das Lösungsmittel sowie das Initiatorsystem der Polymerisationsreaktion kontinuierlich zu und entnimmt kontinuierlich Reaktionsprodukt, so dass sich im Reaktor mehr oder weniger stationäre Polymerisationsbedingungen einstellen.

20 Die Komponenten des Initiatorsystems können dabei sowohl getrennt als auch gemeinsam, vorzugsweise verdünnt im Lösungsmittel zugeführt werden. Das zu polymerisierende Isobuten bzw. die isobutenhaltigen Einsatzstoffe können als solche, verdünnt mit einem Lösungsmittel oder als isobutenhaltiger Kohlenwasserstoffstrom

25 zugeführt werden. Beispielsweise kann die Zugabe der im Lösungsmittel verdünnten Komponenten des Initiatorsystems über Mehrstoffdüsen erfolgen, um eine gute Durchmischung der Komponenten zu erreichen.

30 Die Abführung der Reaktionswärme bei der diskontinuierlichen wie auch bei der kontinuierlichen Reaktionsführung erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise durch intern eingebaute Wärmetauscher, durch außenliegende Wärmetauscher und/oder durch Wandkühlung und/oder unter Ausnutzung einer Siedekühlung. Hier hat sich insbesondere

35 die Verwendung von Ethen und/oder Mischungen von Ethen mit anderen Kohlenwasserstoffen und/oder Halogenkohlenwasserstoffen als Lösungsmittel bewährt, da Ethen nicht nur preiswert ist, sondern auch einen Siedepunkt im gewünschten Polymerisationstemperaturbereich aufweist.

40 Als Reaktionsgefäße für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen grundsätzlich alle Reaktoren in Betracht, wie sie üblicherweise bei einer kationischen Polymerisation von Isobuten, z.B. einer kationischen Polymerisation von Isobuten mit

45 Bortrifluorid-Sauerstoff-Komplexen, eingesetzt werden. Insoweit wird hier auf den einschlägigen Stand der Technik verwiesen. Bei diskontinuierlicher Reaktionsführung kommen die hierfür üblichen

Rührkessel in Betracht, die vorzugsweise mit einer Siedekühlung, außenliegenden (externen) Wärmetauschern, geeigneten Mischern, Zuläufen, Wärmetauscherelementen und Inertisierungsvorrichtungen ausgerüstet sind. Die kontinuierliche Reaktionsführung kann in
5 den hierfür üblichen Reaktionskesseln, Reaktionskaskaden, Rohrreaktoren, Rohrbündelreaktoren, insbesondere kreisförmig geführten Rohr- und Rohrbündelreaktoren, durchgeführt werden, die vorzugsweise in der oben für Reaktionskessel beschriebenen Weise ausgerüstet sind.

10

Zur Gewinnung der Polyisobutene aus dem Reaktionsgemisch wird dieses im Anschluß an die Polymerisation in der für kationische Polymerisationsreaktionen üblichen Weise deaktiviert, vorzugsweise durch Zugabe einer protischen Verbindung, insbesondere
15 durch Zugabe von Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec.-Butanol oder tert.-Butanol, oder deren Mischungen mit Wasser. Vorzugsweise werden die zur Deaktivierung verwendeten Substanzen in einem Verdünnungsmittel, beispielsweise einem der so genannten Lösungsmittel, eingesetzt, um eine unerwünschte Viskositätssteigerung zu vermeiden.
20 Im Übrigen sei auch hier auf den eingangs zitierten Stand der Technik zur Polymerisation von Bortrifluorid mit Isobuten verwiesen, dessen Maßnahmen zur Aufarbeitung in analoger Weise auf das erfindungsgemäße Verfahren übertragen werden können.

25

Vorzugsweise wird das zur Deaktivierung verwendete Mittel oder dessen Mischung mit einem inerten Lösungsmittel vor der Deaktivierung auf Polymerisationstemperatur abgekühlt, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden.

30

Anschließend werden in der Regel die Lösungsmittel in geeigneten Aggregaten, beispielsweise in Rotations-, Fallfilm- oder Dünnschichtverdampfern oder durch Flash-Verdampfung (Entspannung der Reaktionslösung hinter einem Wärmetauscher in Rohrleitungen oder
35 durch eine Loch/Düsenplatte) entfernt. In der Regel wird man zur Entfernung des Lösungsmittels Unterdruck, z.B. im Bereich von 0,1 bis 800 mbar, bevorzugt 1 bis 100 mbar, anlegen. Die Sumpftemperatur beträgt vorzugsweise 50°C bis 250°C und insbesondere 150°C bis 230°C. Die Anwendung erhöhter Temperaturen, z.B. oberhalb
40 150°C, insbesondere 170°C oder höher, führt zu einer weiteren Ver-
ringerung von Restchlorgehalten und somit zu einem erhöhten Anteil an terminalen Doppelbindungen im Reaktionsprodukt.

Die in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten
45 Polyisobutene weisen einen hohen Gehalt an olefinisch ungesättigten Endgruppen der allgemeinen Formel (A) und/oder (B) auf. Der Endgruppengehalt liegt in der Regel bei wenigstens 80 Mol%, ins-

besondere wenigstens 90 Mol%, und besonders bevorzugt wenigstens 95 Mol%, bezogen auf die Polymerketten. Die auf diese Weise hergestellten Polyisobutene weisen eine enge Molekulargewichtsverteilung auf, die durch eine Polydispersität $D = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ unterhalb 1,4, vorzugsweise unterhalb 1,3, und insbesondere unterhalb 1,2, z.B. im Bereich von 1,05 bis 1,2 charakterisiert ist.

Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß erhaltenen Polyisobutene neben der geringen Polydispersität auch einen günstigen Wert für die Lage des Maximums der Molekulargewichtsverteilung (M_p) auf. So liegt das Peakmaximum M_p der Molekulargewichtsverteilung der erfindungsgemäßen Polyisobutene vorzugsweise weniger als 10% über dem Wert des zahlenmittleren Molekulargewichts. In vielen Fällen liegt das Peakmaximum M_p sogar weniger als 8% oder sogar weniger als 6% oberhalb des zahlenmittleren Molekulargewichts.

Alle Angaben zu Molekulargewichten beziehen sich auf Werte, wie sie mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt wurden. Die Gelpermeationschromatographie erfolgte mit THF als Fließmittel und CS_2 als Referenz an zwei hintereinander geschalteten Säulen (L 300 mm, d 7,8 mm), wobei die erste Säule mit Styragel HR5 (Molekulargewichtsbereich 50000 bis 4×10^6) und die zweite Säule mit Styragel HR3 (Molekulargewichtsbereich 200 bis 30000) der Fa. Waters gepackt waren. Die Detektion erfolgte über ein Differentialrefraktometer. Als Standards zur Bestimmung des Isobutenblocks wurden käufliche Polyisobutenstandards im Molmassenbereich 224 bis 1000000 der Fa. Polymer-Standards Service, Mainz, eingesetzt.

Die Einführung der Funktionalität X in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in an sich bekannter Weise. Übersichten über geeignete Verfahren zur Aminofunktionalisierung findet man in EP-A 382 405, den nachfolgend aufgeführten Schriften sowie in WO 98/20053 und dort zitierte Literatur. Zudem sind in der Literatur zahlreiche Verfahren zur Herstellung OH- oder Aldehydfunktionalisierter Polyisobutene beschrieben (siehe z.B. EP-A 468 966). Die so hergestellten Polyisobuten-Derivate können in an sich bekannter Weise durch reduktive Aminierung aminofunktionalisiert werden.

Beispiele für geeignete Funktionalisierungsverfahren sind die nachfolgend aufgeführten, aus der Literatur bekannten Funktionalisierungsverfahren (1) bis (7):

(1) Hydroformylierung des Polyisobutens mit nachfolgender reduktiver Aminierung des Hydroformylierungsprodukts in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen oder Hydroformylie-

rung des Polyisobutens in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen unter reduzierenden Bedingungen wie in EP-A 244 616 oder WO 94/24231 beschrieben;

- 5 (2) Hydroborierung des Polyisobutens mit anschließender oxidativer Spaltung des Boran-Addukts (siehe J.P. Kennedy und B. Ivan "Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering", S. 178f.) und nachfolgender reduktiver Aminierung in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen etc.
10 in an sich bekannter Weise;
- (3) Hydroborierung oder Hydroformylierung unter reduzierenden Bedingungen zu einem Polyisobutenyl-Alkohol, gefolgt von einer Alkoxylierung und einer reduktiven Aminierung in Gegenwart
15 von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen (siehe EP-A 277 345, WO 98/20053 und WO 00/50543);
- (4) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Stickoxid-haltigen Oxidans und anschließende Reduktion der so eingeführten NO_x-
20 Gruppen zu NH₂-Gruppen, vgl. z.B. DE-A 4425834, WO 96/03367, WO 96/03479, WO 97/03946;
- (5) Epoxidierung des Polyisobutens und anschließende Umsetzung des Epoxidierungsprodukts mit Ammoniak, einem Amin oder einem
25 Aminoalkohol, gegebenenfalls mit anschließender oder gleichzeitiger Eliminierung von Wasser und katalytischer Reduktion, vgl. z.B. WO 92/12221, WO 92/14806, EP-A 476 485, EP 539 821, EP-A 696572 und DE-A 19620262;
- 30 (6) Hydrocyanierung des Polyisobutens unter saurer Katalyse und anschließende Hydrolyse im Sinne einer Ritter-Reaktion wie in DE-OS 2061057 oder EP-A 567 810 beschrieben (zur Ritter-Reaktion siehe auch Houben-Weyl E5, S. 1032-1041 (1985) bzw. Houben-Weyl, XI/1 S. 994 f. (1957); oder
35
- (7) Umsetzung des Polyisobutens mit Phenol unter Friedel-Crafts-Bedingungen und nachfolgende Umsetzung des Polyisobutenylphenols mit Formaldehyd und Amin oder Diamin im Sinne einer Mannich-Reaktion (siehe z.B. EP-A 647 700, US 4,117,011, EP-A
40 831141).

Unter den oben beschriebenen Methoden sind die Methoden (1) bis (5) besonders bevorzugt. Die in diesen Methoden sowie in Methode (7) eingesetzten Amine weisen in der Regel die der Gruppe II zugrundeliegende Struktur auf. Beispiele für geeignete Amine sind
45 neben Ammoniak, Ethylen-1,2-diamin, Propylen-1,2-diamin, Propylen-1,3-diamin, Butylendiamine, die Monoalkyl-, Dialkyl- und

Trialkyllderivate dieser Amine, wie z.B. N,N-Dimethylpropylen-1,3-diamin. Ferner können Polyalkylenpolyamine eingesetzt werden, deren Alkylenreste nicht mehr als 6 C-Atome aufweisen, beispielsweise Polyethylenpolyamine, wie Diethylentriamin, Triethylentetramin und Tetraethylenpentamin und Polypropylenpolyamine. Ebenfalls geeignet sind Mono- oder Dialkylamine, in denen die Alkylreste durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sind und die gegebenenfalls auch Hydroxygruppen oder weitere Aminogruppen aufweisen können wie 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, Ethanolamin, 3-Aminopropanol, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin. Weitere Beispiele sind N-Amino-C₂-C₆-alkylpiperazine. Bevorzugt verwendet man Ammoniak. Die in den Methoden (1) bis (7) erhaltenen Polyisobutenamine können darüberhinaus noch alkoxyliert werden, indem man sie in bekannter Weise, gegebenenfalls unter Zusatz von Alkoxiden als Katalysatoren, mit C₁-C₄-Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder 1,2-Butylenoxid umsetzt. Bevorzugt werden die Alkylenoxide im Molverhältnis von 1:1 bis 1:2, bezogen auf die Stickstoffatome in II eingesetzt. Verfahren hierzu sind aus dem Stand der Technik bekannt. Hierbei wird zunächst Alkylenoxid an die NH-Bindung unter Ringöffnung addiert. Weiteres Alkylenoxid wird dann an die hierbei freigesetzte OH-Gruppe in Gegenwart geeigneter Katalysatoren addiert, z.B. unter OH-Katalyse analog der in EP-A 398 100 beschriebenen Methode oder unter Verwendung von DMC-Katalysatoren (Doppelmetallcyanid-Katalysatoren) analog der in WO 00/14045 beschriebenen Methode.

Die erfindungsgemäßen Polyisobutenamine zeichnen sich gegenüber den Polyisobutenaminen des Standes der Technik bei gleichem zahlenmittleren Molekulargewicht sowohl durch eine verbesserte Detergenzwirkung als auch durch verbesserte Viskositätseigenschaften, insbesondere bei tiefer Temperatur, aus. Diese Wirkung kommt insbesondere beim Einsatz als Kraftstoffadditiv zum Tragen. Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polyisobutenamine können diese mit deutlich geringeren Mengen an Hilfsstoffen wie Trägerölen eingesetzt werden ermöglichen so bei guter bis sehr guter Wirksamkeit einen deutlich reduzierten Gesamtanteil an Additiven in den Zusammensetzungen.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyisobutenamine I als Kraftstoffadditive.

Zur Additivierung geeignete Kraftstoffe sind grundsätzlich alle für Ottomotoren geeignete Benzine, die neben Kohlenwasserstoffen als Hauptbestandteil auch andere niedermolekulare Komponenten, z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol oder tert.-Butanol sowie Ether, z.B. Methyl-tert.-butylether enthalten können. Weiterhin

enthalten die Kraftstoffe meist weitere Zusätze wie Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Antioxidantien, Demulgatoren, Antistatika oder Ferrocene. Die erfindungsgemäßen Polyisobutenamine werden vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 5000 ppm und insbesondere in einer Menge von 50 bis 1000 ppm dem Kraftstoff zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen Polyisobutenamine I werden in der Regel zusammen mit sogenannten Trägerölen eingesetzt. Trägeröle sind z.B. aus K. Owen, Gasoline and Diesel Fuel Additives, John Wiley & Sons, 1989 bekannt. Insbesondere eignen sich Trägeröle auf Basis von Polyalkylenglykolen, z.B. deren Ether und/oder Ester, wie sie in der US 5,004,478 oder der DE-A 3838918 beschrieben sind. Auch die Umsetzungsprodukte von langkettigen Alkanolen oder langkettigen Aminen mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder 1,2-Butylenoxid (Alkoxylierungsgrad vorzugsweise im Bereich von 10 bis 50), wie sie z.B. aus der US 4,877,416 bekannt sind, Propoxylate von Dialkylphenolen wie in der DE-A 4142241 beschrieben, sowie mineralische Trägeröle (Kohlenwasserstofföle, Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse Solvent Neutral (SN) 500-2000, Olefinpolymerisate mit Molekulargewichten \bar{M}_N 400 bis 1800, vor allem auf Basis von Poly-n-buten oder Polyisobuten (hydriert oder nicht hydriert) sind geeignet. Der Anteil an Trägeröl, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kraftstoffs liegt in der Regel im Bereich von 10 bis 1000 ppm, vorzugsweise 20 bis 500 ppm. Bezogen auf das Polyisobutenamin ist ein geringerer Anteil erforderlich als bei bekannten Kraftstoffadditiven auf Basis von Polyisobutenaminen. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Polyisobutenamin I zu Trägeröl im Bereich wenigstens 1:1 und liegt vorzugsweise im Bereich von 1:1 bis 20:1 und insbesondere im Bereich 3:2 bis 10:1. Die erfindungsgemäßen Polyisobutenamine können auch ohne Trägeröl als Kraftstoffadditive eingesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Additivkonzentrate. Diese enthalten das Polyisobutenamin I in der Regel in einer Menge von 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats, sowie die übrigen Additive, gegebenenfalls Lösemittel und gegebenenfalls Trägeröle. Weiterhin können die Additivkonzentrate auch übliche Detergensadditive enthalten, wie sie z.B. aus J. Falbe et al., Tenside und Mineralöladditive, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978, S. 223ff oder K. Owen (loc. cit) S. 23ff beschrieben sind. Ihr Anteil wird allerdings in der Regel den Anteil an erfindungsgemäßen Polyisobutenen nicht überschreiten und liegt vorzugsweise unterhalb 25 Gew.-% und insbesondere unterhalb 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Polyisobutenamin I und üblichem Detergensadditiv.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken.

I. Analytik

5

Die Bestimmung des Molekulargewichts (\bar{M}_N , \bar{M}_W) erfolgte in der oben beschriebenen Weise mittels GPC, Massenspektrometrie und/oder mittels ^1H -NMR-Spektroskopie. Der Doppelbindungsanteil wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie (Integration der Vinylprotonen gegen Methyl- und Methylenprotonen) oder über den Chlorgehalt ermittelt. Der Restchlorgehalt wurde elementaranalytisch bestimmt.

II. Herstellung der Polyisobutenamine

15 IIIa. Herstellung der Polyisobutene

Herstellungsbeispiel 1 (Herstellung eines Polyisobutens mit einem \bar{M}_N von 670)

20 Als Reaktionsgefäß wurde ein 2 l-Vierhalskolben eingesetzt, der mit Trockeneiskühler, Tropftrichter, Thermometer, Septum, Magnetrührer und einem weiteren Tropftrichter, der ein Bett aus Molekularsieb (3 Å, 250 g; 16 h bei 150°C/2 mbar getrocknet) und einen Trockeneiskühler aufweist, ausgerüstet ist. Das Reaktionsgefäß
25 wurde durch zweimaliges Evakuieren und Spülen mit trockenem Stickstoff getrocknet. Man gab durch das Septum 260 g (1 mol) Tetraisobutenylchlorid und 0,38 g (2 mmol) 2,6-Di-tert.-Butylpyridin in den Kolben. Dann wurden nacheinander 400 ml getrocknetes Methylenchlorid und 400 ml getrocknetes Hexan in den Tropftrichter
30 mit dem Bett aus Molekularsieb einkondensiert und so zuge- tropft, dass die mittlere Verweilzeit im Molekularsieb etwa 15 Minuten betrug. Anschließend wurden im gleichen Tropftrichter 448,9 g (8 mol) Isobuten kondensiert und über das Molekularsieb mit gleicher Verweilzeit in den Kolben gegeben. Man kühlte den
35 Kolbeninhalt mit einem Trockeneis/Aceton-Kühlbad unter Rühren auf -78°C und gab über das Septum 379,42 g (2 mol) Titan-tetrachlorid zu. Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten wurde die Reaktion durch Zugabe von 50 ml Isopropanol abgebrochen, das Reaktionsgemisch auf 0°C erwärmt und dreimal mit je 200 ml Wasser gewaschen,
40 über Natriumsulfat getrocknet und bei 200°C bis zum Enddruck von 2 mbar im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und mit basischem Aluminiumoxid behandelt.

690 Gramm klares Öl, \bar{M}_N = 670 Dalton, \bar{M}_W/\bar{M}_N = 1,18; Viskosität
45 bei 100°C 43 mm²/s; Anteil terminaler Doppelbindungen 65%, Chlorgehalt unter 1 ppm.

Herstellungsbeispiel 2 (Herstellung eines Polyisobutens mit \bar{M}_N von 1300)

Herstellungsbeispiel 2 wurde analog zu Herstellungsbeispiel 1 durchgeführt, jedoch wurden 78 g (0,3 mol) Tetraisobutenylchlorid, 113,8 g (0,6 mol) Titan-tetrachlorid und 336,7 g (6 mol) Isobuten eingesetzt: 408 g klares Öl, $\bar{M}_N = 1300$, $\bar{M}_W/\bar{M}_N = 1,15$; Gehalt an terminalen Doppelbindungen 65%, Viskosität bei 100°C 103 mm²/s; Chlorgehalt 3 ppm.

10

IIb. Aminofunktionalisierung der Polyisobutene

Beispiel 1: (Aminofunktionalisierung des Polyisobutens aus Herstellungsbeispiel 1):

15

In einem 2 l-Rührkolben aus Glas wurden 1200 ml einer 1 molaren BH₃-Lösung in THF vorgelegt, auf 0°C gekühlt und 210 g Polyisobuten aus Beispiel 1 so zugegeben, dass die Temperatur bei 0°C gehalten werden konnte. Nach 5 Stunden Reaktionszeit bei 0°C wurde auf -10°C abgekühlt und wässrige Natriumhydroxid-Lösung (6n; 250 ml) unter starkem Rühren so zugegeben, dass die Temperatur nicht über 0°C stieg. Sobald die Zugabe beendet war, wurde 30%-iges Wasserstoffperoxid (187 ml; 1,65 mol) so zugesetzt, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches 40°C nicht überstieg. Danach wurde noch zwei Stunden bei 40°C kräftig gerührt. Anschließend wurden die Phasen getrennt, die organische Phase durch Abdestillieren von 1000 ml THF bei 40°C im Vakuum eingeengt, mit 300 ml Heptan und 50 ml Isopropanol versetzt und mit Wasser gewaschen (dreimal 500 ml). Anschließend wurde das Lösungsmittel bei 150°C im Vakuum bis zu einem Enddruck von 2 mbar abdestilliert. Der Rückstand wies eine Hydroxyl-Zahl von 14,1 auf und enthielt 7,8 Gew.-% unumgesetztes Polyisobuten (bestimmt durch HPLC).

Dieser Rückstand wurde anschließend mit Isododecan in eine 50 gew.-%ige Lösung überführt und in einem Hub-Rührautoklaven bei 190°C und 190 bar Wasserstoffdruck in Gegenwart von 30 Gew.-% Ammoniak, bezogen auf die eingesetzte Lösung, mit einer Verweilzeit von einer Stunde über einem Hydrierungskontakt reduktiv aminiert. Nach Abkühlen des Reaktionsgemischs und Abgasen des überschüssigen Ammoniaks bei 40°C und Normaldruck wurde das erhaltene Produkt neutral gewaschen. Die titrimetrische Bestimmung der Aminzahl ergab einen Wert von 38,2, die Funktionalisierungsausbeute lag bei 98%.

45

Beispiel 2

(Aminofunktionalisierung des Polyisobutens aus Herstellungsbeispiel 2)

- 5 Die Hydroborierung/oxidative Spaltung und anschließende reduktive Aminierung wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt. Der Funktionalisierungsgrad betrug 98 Gew.-%, die Aminzahl 20,4.

10 **III. Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften als Kraftstoffadditive**

- In einem Opel Kadett-Motor wurde die Einlassventilsauberkeit gemäß CEC-Methode F-05-A-93 getestet. Hierfür wurde ein marktüblicher Eurosuper-Grundkraftstoff gemäß EN 228 eingesetzt, welchem
15 entweder kein Kraftstoffadditiv (Vergleichsbeispiel 1) oder ein nicht erfindungsgemäßes Kraftstoffadditiv auf Basis von Polyisobutenaminen (Vergleichsbeispiel 2) oder ein erfindungsgemäßes Polyisobutenamin zugesetzt wurde (Beispiel 1 und Beispiel 2). Die Konzentration an Polyisobutenamin in den additivierten Kraft-
20 stoffen betrug jeweils 200 mg pro Kilogramm Grundkraftstoff.

- Das nicht erfindungsgemäße Kraftstoffadditiv aus Vergleichsbeispiel 2 ist ein handelsübliches Isobutenamin (Kerocom PIBA) der Fa. BASF auf Basis eines Polyisobutens mit einem zahlenmittleren
25 Molekulargewicht von 1000 und einer Polydispersität von 1,65, das durch Hydroformylierung und anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak gemäß Beispiel 1 der EP-A 244 616 erhalten wurde.

- Zur Bestimmung des Ventilsteckens gemäß CEC F-16-T96 wurden wie
30 oben beschrieben drei additivierte Kraftstoffe hergestellt, wobei hier die Konzentrationen an Polyisobutenamin 1 g pro Kilogramm Grundkraftstoff betrug. Diese additivierten Kraftstoffe wurden mit einem Referenz-Trägeröl aus Poly-1-butenoxid (Kerocom®3364 der BASF-Aktiengesellschaft) in Konzentrationsschritten von
35 0,03 g pro kg additivierter Kraftstoff versetzt, sodass Kraftstoffe mit Trägerölkonzentrationen von 0,03 g/kg bis 0,15 g/kg erhalten wurden. Der Zusatz von Trägeröl verringert dabei mit zunehmender Konzentration die Viskosität des additivierten Kraftstoffs und somit auch die Neigung zum Ventilstecken. Anschließend
40 wurde mittels der CEC-F-1b-T96-Methode bei 5°C bestimmt, welche Konzentration an Trägeröl benötigt wird, um zuverlässig ein Ventilstecken unter den Versuchsbedingungen zu verhindern. In Tabelle 1 sind die Konzentrationen an Trägeröl angegeben, bei denen der Test erfolgreich, d.h. ohne Ventilstecken, bestanden wurde
45 und ab welcher Konzentration ein unerwünschtes Ventilstecken beobachtet wurde. Vorteilhaft bei diesem Test sind daher Polyisobutenamine, die den Test bei einer möglichst geringen Zugabe von

Trägeröl bestehen, da dies auf ein besonders günstiges Viskositätsverhalten hinweist. Aus dem Vergleich der in Tabelle 1 zusammengefassten Daten ist ersichtlich, dass sich die erfindungsgemäßen Polyisobutenamine durch gute bis sehr gute Ventilreinhaltung bei deutlich überlegenem Viskositätsverhalten auszeichnen.

Tabelle 1

10	Bsp.	$\overline{M}_N^{1)}$	$\overline{M}_W/\overline{M}_N^{2)}$	Ventilabla- gerungen [mg/Ventil]	Ventilstecken	
					Trägeröl [g/kg] ³⁾	Bewertung
15	VB1	-	-	530	-	bestanden
	VB2	1000	1,65	12	1,2	bestanden
20	B1	670	1,18	15	0,9	nicht bestanden
	B2	1300	1,15	5	0,3	bestanden
25					0,0	nicht bestanden
					0,9	bestanden
30					0,6	nicht bestanden

1) \overline{M}_N = Zahlenmittleres Molekulargewicht des Polyisobutenylrestes

2) \overline{M}_W = Gewichtsmittleres Molekulargewicht;

$\overline{M}_W/\overline{M}_N$ = Polydispersität

3) Kraftstoff Eurosuper gemäß EN 228, Konzentration des Trägeröls in Gramm pro Kilogramm Kraftstoff

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Polyisobutenamine der allgemeinen Formel I:

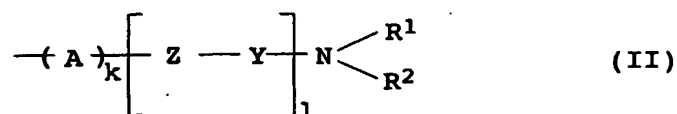
5



10 worin R für einen Polyisobutenylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht \bar{M}_N im Bereich von 500 bis 1500 steht, der eine Polydispersität \bar{M}_w/\bar{M}_N unterhalb von 1,4 aufweist und X für einen Aminogruppen aufweisenden organischen Rest steht.

2. Polyisobutenamine nach Anspruch 1, worin X ausgewählt ist unter einem Rest der allgemeinen Formel II

15



20

worin k und l unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten,

A Methylen oder Phenylen bedeutet,

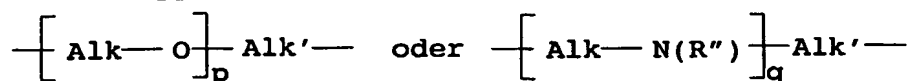
25

Z für Sauerstoff oder NR' steht, worin

R' Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder eine Gruppe $-Y-NR^1R^2$ bedeutet,

30

-Y- eine Gruppe



35

bedeutet, worin Alk für C₂-C₄-Alkylen steht, p und q unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 25 und R'' für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl stehen, und Alk' für Alkylen, das durch 1, 2 oder 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder für Cycloalkylen steht,

40

45

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, Aryl oder Aralkyl oder eine Gruppe $Y-NR^3R^4$ steht, worin Y die zuvor genannten Bedeutungen hat und R^3 , R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen, R^3 und R^4 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter Sauerstoff und Stickstoff, enthält,

R^1 und/oder R^2 auch für R oder $-CH_2-R$ stehen kann, sofern $l = 0$ ist, wobei R die oben angegebene Bedeutung besitzt, oder

R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter Sauerstoff und Stickstoff, enthält.

3. Polyisobutenamine nach Anspruch 2, worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl, 2-Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)aminoethyl, 3-Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)aminopropyl, oder Resten der Formel $[CH_2-CH_2-O]_{p'}-CH_2-CH_2OH$ und $[CH_2-CH_2-NH]_{q'}-CH_2-CH_2NH_2$, oder worin NR^1R^2 für einen Piperidin-, Piperazin-, N- $(C_1$ - C_4 -Alkyl)piperazin- oder einen Morpholin-Rest steht und p' und q' unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 20 stehen.

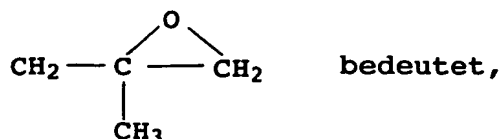
4. Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenaminen der allgemeinen Formel I gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man

- i) Isobuten in Gegenwart eines Initiatorsystems, umfassend
- a) eine Lewis-Säure, ausgewählt unter kovalenten Metallchloriden und Halbmetallchloriden,
- b) und wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel III,



worin m für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht und FG Halogen, OH, Alkyloxy, Acyloxy, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ oder eine Gruppe

5



10

in einem gegenüber der Lewis-Säure inerten Lösungsmittel bei einem Molverhältnis von Lewissäure zu Verbindung III im Bereich von 5:1 bis 1:20 polymerisiert, wobei man ein Polyisobuten mit einem Gehalt olefinischer Endgruppen von wenigstens 80 Mol% erhält, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht \bar{M}_N im Bereich von 500 bis 1300 und eine Polydispersität \bar{M}_W/\bar{M}_N unterhalb von 1,4 aufweist,

15

ii) an den olefinischen Doppelbindungen des in Schritt i) erhaltenen Polyisobutens einen Aminogruppen aufweisenden Rest in an sich bekannter Weise einführt.

20 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung III in einer Menge von 0,02 bis 0,3 mol je mol Isobuten einsetzt.

25 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lewis-Säure ausgewählt ist unter Titan(IV)chlorid und Bortrichlorid.

30 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Initiatorsystem zusätzlich wenigstens eine aprotisch polare Verbindung IV aufweist, die zur Komplexbildung mit der Lewis-Säure oder dem unter Reaktionsbedingungen gebildeten Carbokation oder kationogenen Komplex aus Lewis-Säure und Verbindung III geeignet ist.

35 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung IV ausgewählt ist unter Pyridin, Alkylpyridinen und nicht polymerisierbaren, aprotischen siliziumorganischen Verbindungen mit wenigstens einer Si-O-Bindung.

40 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung IV und die Verbindung III in einem Molverhältnis von IV:III im Bereich von 1:1 bis 1:1000 einsetzt.

45 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel für die Polymerisation ausgewählt ist unter Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 10 C-Atomen,

inerten Halogenkohlenwasserstoffen 1 bis 3 C-Atomen und deren Mischungen.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Gewinnung der Polyisobutene das Lösungsmittel bei Temperaturen von wenigstens 150°C entfernt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die funktionelle Gruppe X in Schritt ii) durch Umsetzung des in Schritt i) erhaltenen Polyisobutens gemäß einem der nachfolgenden Verfahren (1) bis (7) und gegebenenfalls eine sich anschließende Alkoxylierung einführt:
- (1) Hydroformylierung des Polyisobutens mit nachfolgender reduktiver Aminierung des Hydroformylierungsprodukts in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen sowie Hydroformylierung des Polyisobutens in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen unter reduzierenden Bedingungen;
- (2) Hydroborierung des Polyisobutens mit anschließender oxidativer Spaltung des Boran-Addukts und nachfolgender reduktiver Aminierung in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen;
- (3) Hydroborierung oder Hydroformylierung unter reduzierenden Bedingungen zu einem Polyisobutenyl-Alkohol, gefolgt von einer Alkoxylierung und einer reduktiven Aminierung in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen;
- (4) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Stickoxid-haltigen Oxidans und anschließende Reduktion der so eingeführten NO_x-Gruppen zu NH₂-Gruppen;
- (5) Epoxidierung des Polyisobutens und anschließende Umsetzung des Epoxidierungsprodukts mit Ammoniak, einem Amin oder einem Aminoalkohol mit anschließender oder gleichzeitiger Eliminierung von Wasser und katalytischer Reduktion;
- (6) Hydrocyanierung des Polyisobutens unter saurer Katalyse und anschließende Hydrolyse im Sinne einer Ritter-Reaktion oder;

(7) Umsetzung mit Phenol unter Friedel-Crafts-Bedingungen und nachfolgende Umsetzung des Polyisobutenylphenols mit Formaldehyd und Amin im Sinne einer Mannich-Reaktion.

- 5 13. Verwendung eines Polyisobutenamins gemäß Anspruch 1 als Detergensadditiv in Kraftstoffzusammensetzungen.
14. Additiv-Konzentrat, enthaltend neben üblichen Additivkomponenten wenigstens ein Polyisobutenamin gemäß Anspruch 1 in
10 Mengen von 0,1 bis 80 Gew.-%.
15. Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines flüssigen Kohlenwasserstoffkraftstoffs sowie eine detergensaktive und/oder viskositätsverbessernde Menge wenigstens
15 eines Polyisobutenamins nach Anspruch 12.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08F8/30 C08F8/32 C08F10/10 C08F4/06 C08F2/38
 C10L1/22 C10L10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08F C10L B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 32650 A (GERMANAUD LAURENT ;KERVENNAL JACQUES (FR); ATOCHEM ELF SA (FR); MA) 8 June 2000 (2000-06-08) page 5, line 26 -page 9, line 14 page 10; claims 1,4,15 page 5, line 18 - line 24 ---	1-3, 13-15
X	WO 97 03946 A (BREITSCHIEDL BORIS ;BASF AG (DE); REIF WOLFGANG (DE); HARDER WOLF) 6 February 1997 (1997-02-06) cited in the application claims 14,16-19,24-28; examples 1,6,7,9,11A-11E,12 page 30, line 22 -page 31, line 3 --- -/--	1-3, 13-15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 August 2003

Date of mailing of the international search report

21/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hollender, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03548

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 03 051932 A (BASF AG ; MACH HELMUT (DE); LANGE ARNO (DE); RATH HANS PETER (DE)) 26 June 2003 (2003-06-26) claims 1,3-13 ---	1,4-11
P,X	WO 02 094889 A (SCHUERMAN GREGOR ; BASF AG (DE); MACH HELMUT (DE); HUEFFER STEPHAN) 28 November 2002 (2002-11-28) Tabelle 1, Verbindungen A, B und J claims 1-6,11,13 page 11, line 1 - line 3 page 11, line 10 - line 34 example 5; table 4 ---	1-3, 13-15
Y	WO 98 20053 A (GEISSLER BERNHARD ; MELDER JOHANN PETER (DE); TROETSCH SCHALLER IRE) 14 May 1998 (1998-05-14) cited in the application claims 9,10,14-16,18; examples 4,5,8; tables 1,2 ---	1-15
Y	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KENNEDY, J. P. ET AL: "Living carbocationic polymerization. XXXIX. Isobutylene polymerization in the presence of pyridine and various other electron donors" retrieved from STN Database accession no. 114:164917 XP002250662 abstract & JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE, CHEMISTRY (1991), A28(2), 197-207 , ---	1-15
Y	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KASZAS, GABOR ET AL: "Electron pair donors in carbocationic polymerization. I. Introduction into the synthesis of narrow molecular-weight- distribution poly(isobutylenes)" retrieved from STN Database accession no. 110:95845 XP002250663 abstract & POLYMER BULLETIN (BERLIN, GERMANY) (1988), 20(5), 413-19 , -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

National Application No

PCT/EP 03/03548

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0032650	A	08-06-2000	FR 2786490 A1	02-06-2000
			AU 1279800 A	19-06-2000
			BR 9915794 A	21-08-2001
			CA 2352983 A1	08-06-2000
			EP 1141037 A1	10-10-2001
			WO 0032650 A1	08-06-2000
			JP 2003517044 T	20-05-2003
			NO 20012528 A	23-05-2001
WO 9703946	A	06-02-1997	DE 19525938 A1	23-01-1997
			AT 201395 T	15-06-2001
			AU 6518596 A	18-02-1997
			DE 59606965 D1	28-06-2001
			DK 839126 T3	06-08-2001
			WO 9703946 A1	06-02-1997
			EP 0839126 A1	06-05-1998
			ES 2158324 T3	01-09-2001
			GR 3035924 T3	31-08-2001
			JP 11509216 T	17-08-1999
			PT 839126 T	30-11-2001
			US 6069281 A	30-05-2000
WO 03051932	A	26-06-2003	DE 10162567 A1	03-07-2003
			WO 03051932 A1	26-06-2003
WO 02094889	A	28-11-2002	DE 10125158 A1	05-12-2002
			WO 02094889 A2	28-11-2002
WO 9820053	A	14-05-1998	DE 19645430 A1	07-05-1998
			AT 201420 T	15-06-2001
			AU 747797 B2	23-05-2002
			AU 7001898 A	29-05-1998
			BR 9712737 A	19-10-1999
			CZ 9901533 A3	15-09-1999
			DE 59703618 D1	28-06-2001
			DK 935620 T3	06-08-2001
			WO 9820053 A1	14-05-1998
			EP 0935620 A1	18-08-1999
			ES 2158601 T3	01-09-2001
			GR 3035947 T3	31-08-2001
			HU 9904283 A2	28-04-2000
			JP 2001503464 T	13-03-2001
			KR 2000053025 A	25-08-2000
			NO 992141 A	04-05-1999
			NZ 335418 A	22-12-2000
			PL 333069 A1	08-11-1999
			PT 935620 T	28-09-2001
			SK 56399 A3	14-02-2000
			TR 9900973 T2	21-07-1999
			US 6133209 A	17-10-2000

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Nationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03548

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F8/30 C08F8/32 C08F10/10 C08F4/06 C08F2/38 C10L1/22 C10L10/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F C10L B01F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 32650 A (GERMANAUD LAURENT ;KERVENNAL JACQUES (FR); ATOCHEM ELF SA (FR); MA) 8. Juni 2000 (2000-06-08) Seite 5, Zeile 26 -Seite 9, Zeile 14 Seite 10; Ansprüche 1,4,15 Seite 5, Zeile 18 - Zeile 24 ---	1-3, 13-15
X	WO 97 03946 A (BREITSCHIEDL BORIS ;BASF AG (DE); REIF WOLFGANG (DE); HARDER WOLF) 6. Februar 1997 (1997-02-06) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 14,16-19,24-28; Beispiele 1,6,7,9,11A-11E,12 Seite 30, Zeile 22 -Seite 31, Zeile 3 --- -/--	1-3, 13-15
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 8. August 2003		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 21/08/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Hollender, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 03 051932 A (BASF AG ; MACH HELMUT (DE); LANGE ARNO (DE); RATH HANS PETER (DE)) 26. Juni 2003 (2003-06-26) Ansprüche 1,3-13 ----	1,4-11
P,X	WO 02 094889 A (SCHUERMANN GREGOR ; BASF AG (DE); MACH HELMUT (DE); HUEFFER STEPHAN) 28. November 2002 (2002-11-28) Tabelle 1, Verbindungen A, B und J Ansprüche 1-6,11,13 Seite 11, Zeile 1 - Zeile 3 Seite 11, Zeile 10 - Zeile 34 Beispiel 5; Tabelle 4 ----	1-3, 13-15
Y	WO 98 20053 A (GEISSLER BERNHARD ; MELDER JOHANN PETER (DE); TROETSCH SCHALLER IRE) 14. Mai 1998 (1998-05-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 9,10,14-16,18; Beispiele 4,5,8; Tabellen 1,2 ----	1-15
Y	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KENNEDY, J. P. ET AL: "Living carbocationic polymerization. XXXIX. Isobutylene polymerization in the presence of pyridine and various other electron donors" retrieved from STN Database accession no. 114:164917 XP002250662 Zusammenfassung & JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE, CHEMISTRY (1991), A28(2), 197-207 , ----	1-15
Y	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KASZAS, GABOR ET AL: "Electron pair donors in carbocationic polymerization. I. Introduction into the synthesis of narrow molecular-weight- distribution poly(isobutylenes)" retrieved from STN Database accession no. 110:95845 XP002250663 Zusammenfassung & POLYMER BULLETIN (BERLIN, GERMANY) (1988), 20(5), 413-19 , -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03548

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0032650 A	08-06-2000	FR 2786490 A1	02-06-2000
		AU 1279800 A	19-06-2000
		BR 9915794 A	21-08-2001
		CA 2352983 A1	08-06-2000
		EP 1141037 A1	10-10-2001
		WO 0032650 A1	08-06-2000
		JP 2003517044 T	20-05-2003
		NO 20012528 A	23-05-2001
WO 9703946 A	06-02-1997	DE 19525938 A1	23-01-1997
		AT 201395 T	15-06-2001
		AU 6518596 A	18-02-1997
		DE 59606965 D1	28-06-2001
		DK 839126 T3	06-08-2001
		WO 9703946 A1	06-02-1997
		EP 0839126 A1	06-05-1998
		ES 2158324 T3	01-09-2001
		GR 3035924 T3	31-08-2001
		JP 11509216 T	17-08-1999
		PT 839126 T	30-11-2001
		US 6069281 A	30-05-2000
WO 03051932 A	26-06-2003	DE 10162567 A1	03-07-2003
		WO 03051932 A1	26-06-2003
WO 02094889 A	28-11-2002	DE 10125158 A1	05-12-2002
		WO 02094889 A2	28-11-2002
WO 9820053 A	14-05-1998	DE 19645430 A1	07-05-1998
		AT 201420 T	15-06-2001
		AU 747797 B2	23-05-2002
		AU 7001898 A	29-05-1998
		BR 9712737 A	19-10-1999
		CZ 9901533 A3	15-09-1999
		DE 59703618 D1	28-06-2001
		DK 935620 T3	06-08-2001
		WO 9820053 A1	14-05-1998
		EP 0935620 A1	18-08-1999
		ES 2158601 T3	01-09-2001
		GR 3035947 T3	31-08-2001
		HU 9904283 A2	28-04-2000
		JP 2001503464 T	13-03-2001
		KR 2000053025 A	25-08-2000
		NO 992141 A	04-05-1999
		NZ 335418 A	22-12-2000
		PL 333069 A1	08-11-1999
		PT 935620 T	28-09-2001
		SK 56399 A3	14-02-2000
		TR 9900973 T2	21-07-1999
		US 6133209 A	17-10-2000